

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144523

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

H01M 10/36

(21)Application number : 09-303971

(71)Applicant : NIPPON MUKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.11.1997

(72)Inventor : YOSHIDA SAKAE

## (54) METHOD FOR SYNTHESIZING LITHIUM-ION-CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for synthesizing a solid electrolyte excellent in lithium ion conductivity under lower temperature conditions than for sulfide type lithium ion conductive solid electrolyte glass which is usually synthesized by melting of its raw material powders at temperature as high as 850° C or more and by subsequent quenching of its molten liquid to the softening temperature of the glass or below.

SOLUTION: A mixture of a lithium sulfide, other sulfide, and a lithium compound is reacted at temperatures not less than 150° C and not more than 300° C to manufacture a solid electrolyte excellent in lithium ion conductivity. During its manufacture, silicon sulfide is desirably used as the other sulfide. Further, a powder mixture with an average particle size of 10 µm or less is more advantageously used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-144523

(43)公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

H 0 1 M 10/36

H 0 1 M 10/36

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-303971

(22)出願日 平成9年(1997)11月6日

(71)出願人 592036977

日本無機化学工業株式会社

東京都板橋区舟渡3丁目14番1号

(72)発明者 吉田 栄

東京都板橋区舟渡3丁目14番1号 日本無  
機化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウムイオン伝導性固体電解質の合成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 硫化系リチウムイオン伝導性固体電解質ガラスは、850℃以上の高温で、その原材料粉末を熔融し、その融液をガラスの軟化温度以下に急冷することで合成されているが、本発明の課題は、より低温条件でリチウムイオン伝導性の優れた固体電解質を合成する方法を提供することにある。

【解決手段】 硫化リチウムと他の硫化物およびリチウム化合物との混合物を150℃以上、300℃以下の温度で反応させることにより、リチウムイオン伝導性の優れた固体電解質を製造する。その製造においては、他の硫化物として硫化珪素が好ましく使用される。さらには、粉末混合物は平均粒径が10μm以下のものが一層有利に用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化リチウムと他の硫化物およびリチウム化合物から選択される少なくとも一種との混合物を150℃以上、300℃以下の温度で反応させることを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質の合成方法。

【請求項2】 前記他の硫化物が、硫化珪素、硫化リンおよび硫化ホウ素から選択され、前記リチウム化合物が、ハロゲン化リチウムおよびリン酸リチウムから選択される請求項1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の合成方法。

【請求項3】 前記混合物が平均粒径10μm以下の粉末に調整されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質の合成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】携帯情報端末に使用される二次電池は長時間の使用が可能で、小型・軽量の高エネルギー密度電池が強く要望されており、中でもリチウム二次電池の高エネルギー密度化の開発研究が活発化している。しかし、現在開発されているリチウム二次電池の多くは、その内部に可燃性の有機電解液や酸化剤として作用する正極活性物質さらには還元剤として作用する負極活性物質が共存している。そのため、例えば電池が過充電状態となると、負極に金属リチウムが析出し正極と負極が短絡するような不測の事態が起こる可能性を有している。このような事態が起こると、電池は発熱をおこし、甚だしい時には破裂爆発を引き起こす。こうしたことから、電池の高エネルギー密度化にともないリチウム二次電池の安全性を確保することが、現在重要な課題となって来ている。

【0003】リチウム二次電池の安全性を高める方法の1つとして、可燃性の有機電解液の代わりに、不燃性のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池を形成させる方法があり、広く研究が行われている。そのような電池の開発に関連して、これまで様々な無機固体電解質が研究されてきたが、その多くはイオン伝導度が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ と有機電解液に比べ2～3桁低く、実用化には至っていない。これに対し、硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質ガラスは、ガラス板の状態でのイオン伝導度が $10^{-3} \text{ S/cm}$ （粉体化すると $10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度）であって有機電解液と同程度のイオン伝導度を有することが知られている。従って、この固体電解質ガラスを用いる安全な全固体リチウム二次電池の開発の期待が高まっており、その実用化が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、硫化リチウムを含んだリチウムイオン伝導性固体電解質ガラスの合成は、該ガラスを構成する複数の原材料からなる混合物（出発物質）を、カーボン坩堝に入れ、これを例えば850℃以上の温度（通常、1000℃近辺に加熱される）付近に加熱して溶融してガラス状態（非晶質状態）にし、しかる後、ガラス状態となった融液を液体窒素あるいは双ローラーに注ぎ、該ガラスの軟化温度（例えば300℃近辺）以下に急冷することでリチウムイオン伝導性固体電解質ガラスを合成する。

【0005】この際、合成開始初期においては高温の硫化物ガスを発生させたり、あるいは該固体電解質を合成するための設備として、耐高温性・耐腐食性に富んだものが必要となる。又、発生する硫化物ガスは有害なものであるため、これを処理するための無公害化設備の導入なども必要となる。従って本発明の課題は、このような不都合を伴うことなく、より低温条件でリチウムイオン伝導性の優れた固体電解質を合成する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記請求項1に記載の構成要件を要旨とするもので、特に、硫化リチウムと他の硫化物やリチウム化合物の組合せ混合物を比較的低い温度領域で反応させることが特徴的である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、硫化リチウムと他の硫化物やリチウム化合物を含んでなる混合物を、ある温度条件下に固相状態で反応させることにより、高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質が得られる事を見出したことに基づいている。更に、本発明においては、反応させる硫化リチウム含有混合物を、例えば、平均粒径が10μm以下に粉碎することが好ましく、そのような微細粒子からなる混合物を150℃から300℃付近の温度範囲で反応させることが重要である。温度が150℃未満では反応時間が非常に長くなるので好ましくなく、また350℃を超えると結晶化反応が起こるので不都合である。好ましい加熱溶融温度範囲は組合せられる化合物の種類と混合量によって多少変化するが、150～300℃であり、特に好ましい温度は、250～300℃である。

【0008】本発明の方法において硫化リチウムと混合固相反応される化合物は、他の硫化リチウム以外の硫化物とリチウム化合物であって、硫化物としては例えば、硫化珪素、硫化リンおよび硫化ホウ素が代表的であり、また、リチウム化合物としては、ハロゲン化リチウムおよびリン酸リチウムを代表的に挙げることができる。硫化リチウムと混合される上記化合物との混合物の各微細粒子は接触界面で固相反応して固体電解質を形成し、従来のリチウムイオン伝導性固体電解質ガラス（非晶質状態）と同様なリチウムイオン伝導体に変化する。

【0009】固体電解質を非晶質状態にすれば、非晶質固体電解質中ではイオンが移動するための伝導経路が無秩序で制約が無いので、高いリチウムイオン伝導性が得られるのに対し、ガラス状態となった融液を徐冷して結晶質の固体電解質とした場合、その結晶状態の固体電解質にはイオンが移動するための伝導経路が必要である。即ち、結晶質のイオン伝導体（固体電解質）にはイオンが移動するための伝導経路が存在しており、そのため結晶質固体電解質間でイオン伝導性を高めるには、各結晶粒子間におけるイオン伝導経路を揃える必要が生じる。しかし、結晶状態の固体電解質においては、各結晶中に存在する無数の伝導経路を揃えることは極めて困難であり、結晶質の固体電解質では、一般にイオン伝導性が非晶質固体電解質に比べて低いものとなる。

【0010】従って、本発明の方法によりリチウムイオン伝導体を合成するには、原材料粉末混合物を微細にすることが望ましく、これは各粒子間でのリチウムイオン伝導性を付与させるための反応時間を短縮させるとともに、生成する電解質を全て非晶質に近い状態とすることが出来、その結果、高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質とする事が出来る。本発明の方法に好ましく用いられる混合物の平均粒径は10 $\mu$ m以下である。また、この反応を更に効率的に進行させるには、混合物中の各粒子の接触機会を多くさせることが望ましく、これら混合物を攪拌しながら加熱することは極めて望ましい。

【0011】従来のリチウムイオン伝導性ガラスは、300 $^{\circ}$ C付近に軟化点があり、350 $^{\circ}$ C付近以上になると結晶化反応が起こり、850 $^{\circ}$ C付近になるとガラスがガラス状態となって熔融し、このガラス状態の時にリチウムイオン伝導性が形成される。従って、融液を徐冷すると、その途中で結晶化温度領域があるため、これを避けるにはガラス状態となった融液を軟化温度以下に強急冷させる必要がある。従って、本発明方法においては、混合物を300 $^{\circ}$ C以下の温度で加熱することが重要で、かかる温度条件で得られた粉体状の反応物は殆ど非晶質状態が保たれ、優れたリチウム伝導性を有する。硫化リチウム含有混合物に組合わせて用いられる材料の他の1つとして、硫化珪素を用いると、従来のリチウムイオン伝導性ガラスと同様に分解電圧の高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質を得る事が出来る。

【0012】また、本発明の方法においては、前記したように、硫化リチウム含有粉末混合物は、例えば、ボールミルによる混合、あるいは螺旋型、リボン型、スクリュウ型、高速流動型、マラー型などの容器固定型混合機、あるいは円筒型、双子円筒型、水平円筒型、V型、2重円錐型などの複合型混合機などによる混合法、あるいは振動ボールミル、遊星型粉碎機などのボール媒体ミル、あるいは圧縮粉碎型、衝撃圧縮粉碎型、せん断粉碎

型、摩擦粉碎型などの粉碎器なども用いて可及的均質組成に調製することが好ましい。

【0013】

【実施例】（実施例1）本実施例では、少なくとも硫化リチウムを含んでなる混合物として平均粒径35 $\mu$ mの硫化リチウム（Li<sub>2</sub>S）と平均粒径50 $\mu$ mの硫化珪素（SiS<sub>2</sub>）を用い、これらの混合物を一定の混合状態の下で、反応温度を種々変化させた場合の、反応時間と混合物のイオン伝導度の相関を調べた。ここで用いた混合物はLi<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>を重量比で60：40になるように秤量し、乳鉢で予め軽く混合した後、恒温槽内でボールミルを用い毎分45回転のもとで、リチウムイオン伝導性を付与させるための反応を行わせた。その際の反応時間は30分、1時間、2時間、3時間、4時間、6時間、8時間、10時間とし、恒温槽内の反応温度は20 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、300 $^{\circ}$ C、350 $^{\circ}$ Cとした。

【0014】反応処理後、混合物を300mg秤量し、 $\phi$ =10mmのテフロン製の円筒状絶縁管を用い、プレス機で加圧しベレット化した。加圧成形して得たベレットの両端面に金属リチウム（Li箔）を配して測定セルを構成した。構成した該セルについて、交流インピーダンス法を用いて、固体電解質のイオン伝導度を測定し、優れたイオン伝導性が得られる温度条件範囲を求めた。その結果を図1に示した。20 $^{\circ}$ Cで反応させた場合、反応時間に関わらず混合物はイオン伝導性をほとんど示さなかった。これに対し100 $^{\circ}$ Cで反応させ場合、混合物は低いながらイオン伝導性を示すようになるが、高いイオン伝導性を得るためには極めて反応時間を長くする必要があり、実用性に問題を有することがわかった。この反応温度については、高い温度で反応させればさせるほど、短時間でイオン伝導性が発現し、又、より高いイオン伝導度を得られることがわかった。特に300 $^{\circ}$ Cでは、 $0.024 \times 10^{-3}$  mS/cmのイオン伝導度を得られた。しかし、350 $^{\circ}$ C以上になると逆にイオン伝導性が急激に低下することが分かった。これは、この温度域で反応させた混合物は非晶質状態を保つことができず、結晶化反応が進むためと思われる。以上、反応させる温度としては、150 $^{\circ}$ Cから350 $^{\circ}$ C以下が望ましいことが判明した。

【0015】（実施例2）本実施例では、混合物を構成する原材料として、Li<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>を予め粉碎し、それらを平均粒径として、4 $\mu$ m、8 $\mu$ m、10 $\mu$ m、12 $\mu$ m、16 $\mu$ m、20 $\mu$ m、30 $\mu$ m以下に分級し、分級したこれらの混合物を300 $^{\circ}$ Cで6時間反応させた後、そのイオン伝導度を実施例1と同様に測定した。その結果を図2に示した。図からわかるように、平均粒径が10 $\mu$ m以下になると急激にイオン伝導度が増加することが判明した。特に、300 $^{\circ}$ C（6時間処理）で $0.24 \times 10^{-3}$  mS/cmの高いイオン伝導度を得られ

ることがわかった。この傾向は他の組成からなる混合物についても同様な傾向を示し、例えば、この条件と同じ処理条件の下で、例えば、実施例2の組成を平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉末を用い処理すると、 $0.27 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ のイオン伝導度が、また実施例3の組成のものについては、 $0.25 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ 、実施例4の組成のものについては、 $0.18 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ 、実施例5の組成のものについては、 $0.20 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ の値を示し、イオン伝導度が約1桁高い値が得られることが判明した。

【0016】(実施例3)本実施例では、実施例1で用いた混合物として $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ に更に $\text{Li}_2\text{PO}_4$ を加えたものを用い、それぞれの混合物の組成は重量比率で63:36:1としたものを用いた以外は実施例1と殆ど、同様の試験を行った。その結果、実施例1と殆ど同様の結果を与えた。即ち、 $20^\circ\text{C}$ で反応させた場合、反応時間に関わらず混合物は、イオン伝導性をほとんど示さなかった。また、 $100^\circ\text{C}$ では、混合物はイオン伝導性を低いながら示した。又、高い温度で反応させるほど、短時間でイオン伝導性が発現し、より高いイオン伝導度が得られることがわかった。特に $300^\circ\text{C}$ (6時間処理)では、 $0.036 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ のイオン伝導度が得られることがわかった。

【0017】(実施例4)本実施例では、実施例1で用いた混合物( $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ )に更に、ヨウ化リチウム( $\text{LiI}$ )を加えたものを用い、同様の試験を行った。その際の混合物の組成条件は、重量比率で36:24:40のものを用いた。その結果、実施例1と殆ど同様の結果を示した。即ち、 $20^\circ\text{C}$ で反応させた場合、反応時間に関わらず混合物はイオン伝導性を殆ど示さなかった。しかし、 $100^\circ\text{C}$ 以上で反応させると混合物はイオン伝導性を示すようになることがわかった。実施例1の結果と比較した場合、より短時間で高いイオン伝導性が得られることがわかった。特に $300^\circ\text{C}$ (5時間処理)では、 $0.031 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ のイオン伝導度が得られた。

【0018】(実施例5)本実施例では、実施例1で用いた混合物( $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ )の代わりに、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、硫化リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )の混合物(重量比率で67:33)を用いた以外は実施例1と殆ど同様の試験を行った。その結果、実施例1と殆ど同様の結果を示した。即ち、 $20^\circ\text{C}$ で反応させた場合、反応時間に関わらず混合物のイオン伝導性はほとんど示さなかった。さらに $100^\circ\text{C}$ 以上で反応させた場合、混合物はイオン伝導性を示すようになることがわかった。また、実施例1と比較すると、より短時間で高いイオン伝導性が得られることがわかった。特に $300^\circ\text{C}$ (4時間処理)では、 $0.028 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ のイオン伝導度が得られることがわかった。

【0019】(実施例6)本実施例では、実施例1で用

いた混合物( $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ )の代わりに、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、硫化リン( $\text{B}_2\text{S}_3$ )の混合物(重量比率で50:50)を用いた以外は実施例1と殆ど同様の試験を行った。その結果、実施例1と殆ど同様の結果を示した。即ち、 $20^\circ\text{C}$ で反応させた場合、反応時間に関わらず混合物はイオン伝導性を示さなかった。しかし、 $100^\circ\text{C}$ 以上で反応させると混合物は低いながらイオン伝導性を示すようになることがわかった。実施例1の結果と比較すると、より短時間で高いイオン伝導性が得られることがわかった。特に $300^\circ\text{C}$ (4時間処理)では、 $0.030 \times 10^{-3} \text{mS/cm}$ のイオン伝導度が得られた。

【0020】以上、本発明の実施例では、硫化物を含んでなる混合物として、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ 、 $0.01\text{Li}_2\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 、 $0.4\text{LiI}-0.36\text{Li}_2\text{S}-0.24\text{SiS}_2$ 、 $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$ についての説明を行ったが、これら混合物の混合比率の異なったもの、あるいは $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{GeS}_2$ からなる他の混合物など、硫化リチウムと混ぜ合わす材料として、実施例では説明しなかった材料、例えば塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )、臭化リチウム( $\text{LiBr}$ )などの他のハロゲン化リチウムや、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの4種類以上の異なる原材料粉末を含んでなる混合物を用いても同様な結果が得られることは当業者の容易に理解するところであり、本発明の範疇に含まれることは当然であり、実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0021】また、本実施例において、反応を効率よく行わせるための混合方法として通常のボールミルを使用した。他の混合手段、例えば遊星ボールミル、振動ボールミルなど、その他のボール媒体ミル、あるいは容器固定型混合機、複合型混合機など、実施例で説明しなかった他の混合方法においても同様の結果が得られることはいうまでもなく、これらは本発明を遂行するための1手段であり、本発明の範疇に含まれるものである。

【0022】

【発明の効果】硫化リチウムを含んでなる粉末混合物を $150^\circ\text{C}$ 以上、 $300^\circ\text{C}$ 以下の温度で反応させることにより、高いリチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質を容易且つ効率よく製造することができる。その結果、硫化物ガスの発生も殆どないため、合成装置も耐食性に富んだ材料で構成する必要を特に要しない。また、硫化珪素あるいは平均粒径の小さい出発物質を用いることにより、より高いイオン伝導度を有する無機固体電解質を合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】イオン伝導度と反応温度および反応時間の関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

使用混合物: {Li, S: SiS<sub>2</sub> (組成比=60:40)}

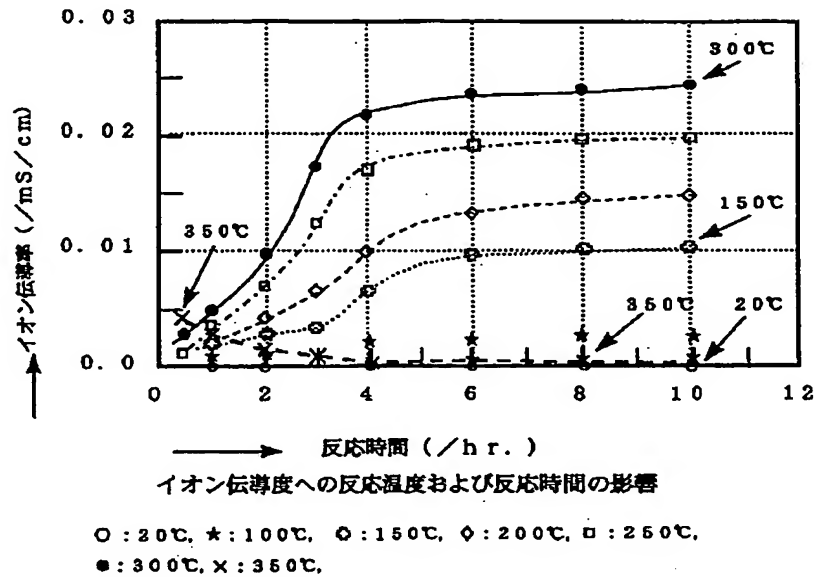
使用混合物: {Li, S: SiS<sub>2</sub> (組成比=60:40)}

反応温度: (20°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C)

反応条件: 300°C, 6時間反応

【図2】イオン伝導度と粒径の関係を示すグラフであ \*

【図1】



【図2】

